

# PREPARATION OF THIN FILM CRYSTAL

Publication number: JP59008688

Publication date: 1984-01-17

Inventor: OGAWA KAZUFUMI

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- international: **C30B9/00; B01J19/00; C30B11/00; C30B29/06; C30B9/00; B01J19/00; C30B11/00; C30B29/06; (IPC1-7): B01J19/00; C30B9/00**

- European: C30B11/00D

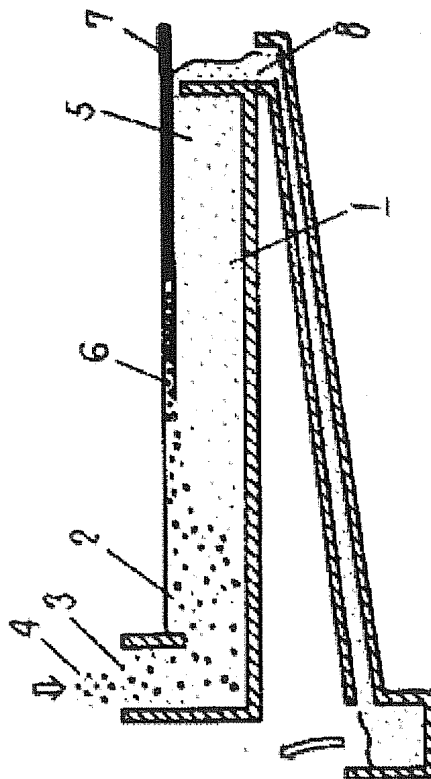
Application number: JP19820117188 19820706

Priority number(s): JP19820117188 19820706

Report a data error here

## Abstract of JP59008688

**PURPOSE:**To prepare a high-quality ribbon crystal at a low cost, by growing a ribbon crystal on the surface of a medium taking advantage of the differences in the specific gravities, inactivenesses and melting points between the medium and the raw material of the crystal. **CONSTITUTION:**A mixture of the raw material 3 of the crystal such as silicon and the developing material 4 is thrown to the high-temperature part 2 of a melting furnace having a temperature gradient in an inert gas atmosphere e.g. Ar, He, etc., and the molten mixture is allowed to flow to the low-temperature side 5. In the course of the flow, the crystal raw material 3 and the developing material 4 are separated vertically from each other by the difference in the specific gravity, and the crystal raw material floating on the developing material is recrystallized in the middle part 6 of the bath in the form of a thin film. Finally, the solid phase (silicon ribbon crystal, etc.) is separated from the liquid phase (developing material) at the low-temperature end, and only the crystal is pulled out of the bath to obtain the ribbon crystal 7 continuously. The thickness of the ribbon crystal can be controlled easily by controlling the mixing ratio of the crystal raw material to the developing material, or controlling the rate of pulling.



## ③ 公開特許公報 (A)

昭59—8688

④ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 30 B 9/00  
// B 01 J 19/00

識別記号

庁内整理番号  
7417—4G  
6542—4G

⑤ 公開 昭和59年(1984)1月17日

発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑥ 薄膜結晶の製造方法

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑦ 特 願 昭57—117188

⑧ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑨ 出 願 昭57(1982)7月6日

門真市大字門真1006番地

⑩ 発 明 者 小川一文

⑪ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

2 ページ

## 明 細 書

## 1、発明の名称

薄膜結晶の製造方法

## 2、特許請求の範囲

(1) 結晶原料と前記結晶原料に対して不活性で低融点、高比重を有する媒体を混合させて、少なくとも前記結晶原料の融点より高い温度部分と低い温度部分を有する溶融炉の前記高い温度部分に投入し、前記溶融炉内の媒体融液の前記低い温度部分で固液分離され、かつ表面で再結晶化された薄膜を前記低い温度部分の媒体融液の表面から取り出すことを特徴とする薄膜結晶の製造方法。

(2) 結晶原料に対して不活性で低融点、高比重を有する媒体が溶融され、なくとも前記媒体表面が前記結晶原料の融点より高い温度で底部が前記融点より低い温度に保たれている溶融炉の底部よりあらかじめ成形された前記結晶原料を挿入し、前記溶融炉の媒体融液表面に浮んでくる結晶原料融液に種結晶を接触させて単結晶薄膜を引き上げることとを特徴とする薄膜結晶の製造方法。

(3) 結晶原料に対して不活性で、低融点、高比重を有する媒体を溶融させ、少なくとも、前記結晶原料の融点より高い高温部と前記融点より低い低温部を有する溶融炉の、前記高温部の媒体融液表面に前記結晶原料を投入して溶融し、前記媒体融液表面に沿って溶融した前記結晶原料を展開し、前記低温部の媒体融液表面で再結晶化された薄膜結晶を引き上げることとを特徴とした薄膜結晶の製造方法。

## 3、発明の詳細な説明

本発明は、薄膜結晶の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、太陽電池等に用いる半導体材料の低コスト化を目的としたリボン結晶製造方法に関するものである。

従来より、シリコン太陽電池の低コスト化を目的としたリボン結晶の製造方法には、EFG (Edge-defined Film-fed Growth) 法や横引き法等の直接溶融シリコンより単結晶を引き出す方法や、レーザ・ゾーンリボン法 (レーザを用いた FZ (Floating Zone) 法))、さらには、フロ

ーティング基板成長法等がある。

EFG法では、シリコン融液中へキャピラリーダイを挿入し、このダイ内を濡れて上昇してくるシリコン融液を、ダイ先端でシリコン単結晶リボンと接触させ引上げる方法であるが、リボンの成長速度、種結晶への熱伝導、固液界面による凝固潜熱の発生等を考えに入れた固液面形成の動的平衡が保たれることが必要であり、これらの制御は非常に困難な技術であった。

一方、横引き法では、ごく精密な液面の安定制御、水平引出時の固液界面が広いことによる液面の波立等が問題となっていた。

また、レーザ・ゾーンリボン法は、成形された多結晶シリコンをレーザを用い局部的に加熱熔融・再結晶させる方法であるが、レーザをリボン成長方向と直角に走査させなければならず、あまり量産的とはいえない。

また、フローティング基板成長法は、シリコンを飽和状態に含んだ熔融錫の液面にCVD法によりシリコン結晶をレオタクシー成長させ、温度勾

配をつけて規定の厚さに横ったシート状結晶を引き出す方法であるが、CVD工程で時間がかかり量産性に問題があった。

以上述べてきた従来のリボン結晶製造法の欠点に鑑み、本発明は、高性能リボン結晶を低コストで製造することを目的とした薄膜結晶の製造方法を提供するものである。さらに詳しくは、結晶原料と媒体(展開物質または浮遊物質)の比重差や不活性、融点差を利用して媒体表面でリボン結晶を製造することを特徴とする。

以下、本発明を実施例によって詳細に説明する。  
実施例1

不活性ガス(例えばAr, He等)中で、第1図(b)に示すような温度勾配をつけた第1図(a)の熔融炉1の高温部側2に、結晶原料3(この場合は多結晶シリコン、融点: 1414℃, 比重: 2.33)と展開物質4(例えば前記シリコンに対して不活性で安定で、しかもシリコンより低融点で比重の大きな物質、二酸化ゲルマニウム: 融点: 1116±4℃, 比重: 3.1219 又は二酸化スズ、融点;

1127℃, 比重: 6.915)を混合させた状態で投入熔融し、低温部側5へ流してやる。このとき、結晶原料3と展開物質4は、互いの比重差により上下に分離された状態となり、さらに低温部まで行く途中6で展開物質上へ浮遊した結晶原料(この場合はシリコン)が、薄膜として再結晶化される。最後に低温部端より固(シリコンリボン結晶)液(展開物質)分離した状態で、結晶のみ引上げてやれば連続してリボン状の結晶7を製造することができる。なお、このとき、シリコンリボン結晶中へ微量のゲルマニウムやスズが混入しても同じ4族の為、半導体特性に大きな影響は生じない。

また、リボン結晶の厚みは結晶原料と展開物質の混合比、あるいは引上げ速度で容易にコントロールされる。

さらに低温部端より熔融された状態で流出する展開物質8は回収して、再び結晶原料を加えて高温側より投入すれば非常に効率的である。

#### 実施例2

不活性ガス中で、第2図(b)に示すような上下方

向に温度勾配を持たせた熔融炉11内の実施例1と同じ展開物質の融液12中へ、結晶原料の融点より低い温度に保たれている底部下方から板状に成形された結晶原料(この場合は、多結晶シリコン)13を挿入する。このとき、結晶原料13は表面付近の結晶原料の融点より高い高温部で熔融し、比重差の為上へ向って押し上げられ、融液表面に線状14となって浮き上がってくる。

次に、リボン状の種結晶を線状の溶解結晶原料に接触させて引き上げればリボン結晶15が得られる。

この方法によると、リボン結晶15の厚みは、結晶原料の供給速度とリボン結晶の引上速度により制御される。しかも、従来のEFG法のような固体ウェッジを用いないので完全連続化が可能である。すなわち、ウェッジ交換等の停止を必要としない。

#### 実施例3

不活性ガス雰囲気中で、第3図(b)に示すような温度勾配を持つ熔融炉21中に実施例と同様の展

開物質の融液を設置し、この融液の浮遊物質22の結晶原料の融点より高い高温領域23表面に結晶原料(この場合は、板状に成形した多結晶シリコンを用いたが粉末状のシリコンでも良い。)24を投入接触させると結晶原料は溶融して浮遊融液表面で外方向へ広がってゆく。次に、この融液は前記結晶原料の融点より低い低温領域25に流れるに伴って冷却再結晶化され、炉の外縁では、リボン状の結晶26として、液体状の浮遊融液と容易に分離して引上げることができる。

以上、実施例1〜3で述べたように本発明の方法は、結晶原料に対して不活性、高密度、低融点の媒体の融液表面のなめらかさを利用し、その高温部表面で結晶原料の薄膜化を計り、低温部で再結晶化及び固液分離を行うことを特徴としており、いずれもリボン状の単結晶を低コスト、高歩留で大量に製造できる。

#### 4、図面の簡単な説明

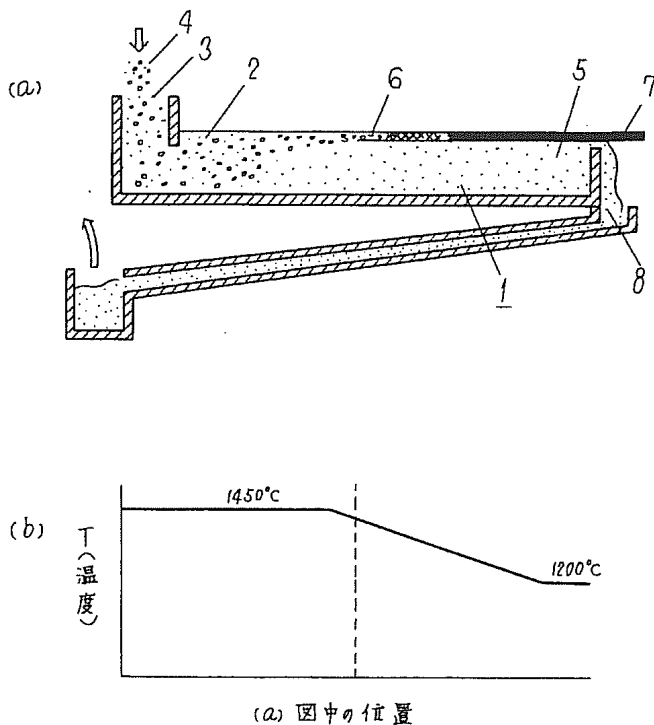
第1図(a)は本発明の第1の実施例を説明するための溶融炉の概略断面図、第1図(b)はその炉の温

度分布を示す図、第2図(a)は本発明の第2の実施例を説明するための炉の断面斜視図、第2図(b)はその炉の縦方向の温度分布を示す図、第3図(a)は本発明の第3の実施例を説明するための溶融炉の断面図、第3図(b)はその炉の温度分布を示す図である。

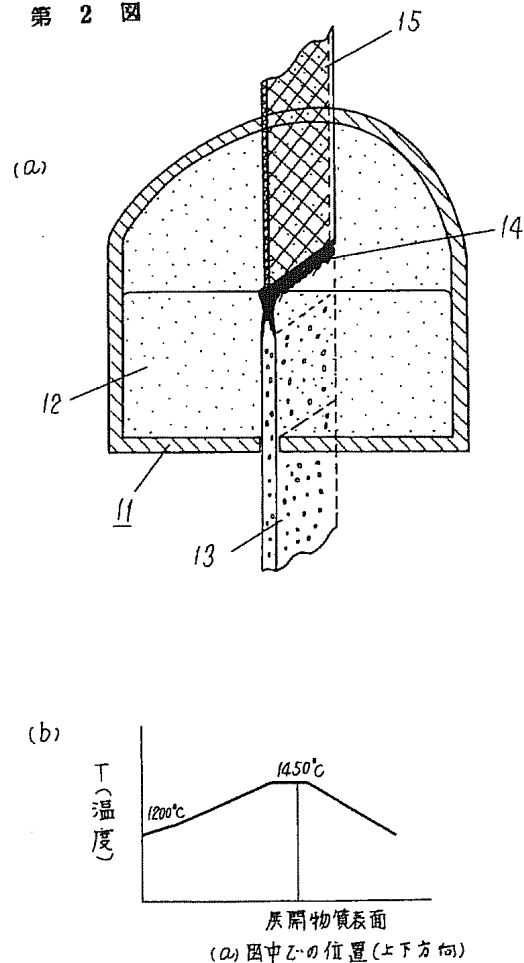
1, 11, 21 …… 溶融炉、2 …… 高温部側、3, 13 …… 結晶原料、4, 8 …… 展開物質、5 …… 低温部側、7, 15, 26 …… リボン状結晶、12 …… 展開物質の融液、24 …… 粉末状のシリコン、25 …… 低温領域。

代理人の氏名 弁理士 中尾 敏男 ほか1名

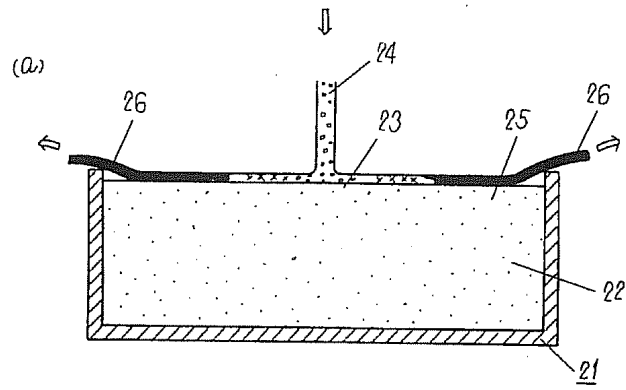
第1図



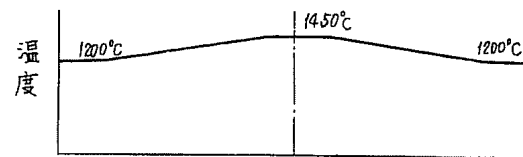
第2図



第 3 図



(b)



(a) 図中の位置